

補助事業番号 2020M-206
補助事業名 2020年度 揮発性有機化合物の高感度・迅速・連続検知のための低温作
動型ガスセンサの開発 補助事業
補助事業者名 熊本大学・教授・木田 徹也

1 研究の概要

揮発性有機化合物 (volatile organic compounds; VOC) の濃度計測は、室内環境汚染の監視に有効であり、その簡易計測技術の開発が求められる。また、呼気中のVOC検知は病気の診断や飲酒運転防止のために重要である。しかしながら、大気環境中および呼気中のVOC濃度は数ppm (百万分の一) と極めて小さく、従来はガスクロマトグラフィーなど大型で高価な機器を使用する分析法に頼っている状況である。そこで本研究では、より簡易簡便な分析手法として、オンサイトVOCモニタリングが可能で、安価かつ電池駆動が可能な小型のガスセンサの開発を行った。室温で高いプロトン導電性を示す酸化グラフェン (カーボンのナノシート) の自立膜をベースにして、それに揮発性有機化合物 (VOC) に対して活性な酸化物電極を取り付けて、室温作動型のガスセンサを作製した。検討した材料の中では酸化亜鉛のナノロッド垂直配向膜がVOCに対して選択的に応答することを見出した。さらに、その表面を白金で修飾し、光照射による活性化を行う事で、従来にない150℃という低温でVOCの高感度検知ができることを見出した。また、プロトン導電性膜に金を担持した酸化タングステンを接合することで、室温かつ加湿空気中で作動し、高い感度と選択性を有するVOCセンサの開発に成功した。本センサは炭素材料をベースとし安価で環境にも優しく、かつ小型・シンプルで電池駆動も可能という大きな特徴を有する。本研究では、コロナ禍に対応できる全自動かつリモートコントロールが可能なガスセンサ特性評価装置の開発も行った。この装置開発によって、大きな研究の進捗を達成することができた。

2 研究の目的と背景

近年、安全安心の観点から、引火性・毒性ガス、各種環境汚染ガス、揮発性有機化合物 (volatile organic compounds; VOC) 、におい (悪臭) ガスなどのセンサ計測の重要性が高まっている。特に、VOC に起因する室内環境汚染は大きく注目されており、シックハウス症候群など大きな影響を生じる場合があるため、VOC 濃度の常時監視が重要となっている。また、VOC の中でもアセトンは糖尿病の早期診断に用いられるなど、その需要は大きい。エタノール検知も飲酒運転防止のために重要である。そこで本研究では、オンサイト VOC モニタリングが可能で、安価かつ電池駆動が可能な小型のガスセンサシステムの構築を目的とする。ガスセンサを電池作動が可能な携帯型とすることができれば、どんな場所でも VOC の常時監視が可能になり、その需要は非常に大きいものと予想される。

しかし、大気中または呼気中に含まれる VOC は超低濃度 (数 ppb : parts per billion、10 億分の一) であるため、ガスセンサの性能 (高感度、高選択性、低温作動) をこれまで

以上に高める必要がある。そこで本事業では、プロトン導電性の酸化グラフェンと垂直配向性ナノロッドを組み合わせて、低温での VOC の超高感度計測に挑戦する。ナノシート構造を有する酸化グラフェン (Graphene Oxide: GO) を積層させた膜は室温で高いプロトン導電性を示す固体電解質であり、ナノロッドを VOC 感応膜とすることで、超小型かつ室温作動型のセンサを構築できる。

3 研究内容

(1) 酸化亜鉛ナノロッドのガス検知特性評価に関する研究

(URL: <https://www.kida-lab-kumamoto.com/research-j>)

ガスセンサ材料として、酸化亜鉛 (ZnO) に着目し、これをナノロッド上にして基盤に垂直に配向させることでガスの拡散を向上させ、低濃度 VOC の高感度検知を目指した。ZnO ナノロッドは加湿雰囲気下でも VOC に対して高感度かつ選択性を示し、白金で表面を修飾し光を照射することで 150°C という低温でも作動させることに成功した。

燃料電池車に使用されるナフィオンに匹敵するプロトン導電率を有する Ce ドープ酸化グラフェン膜を見出した。これを種々の酸化物電極と接合することで、室温作動型の電気化学式ガスセンサを開発した。種々の酸化物材料を検討した結果、金を担持した三酸化タングステン (WO₃) を用いることで、高感度かつ選択的に VOC を検知可能なガスセンサの開発に成功した。

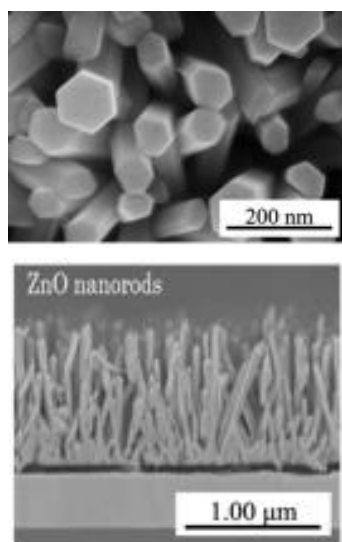


図 1 ZnO ナノロッドの電子顕微鏡写真

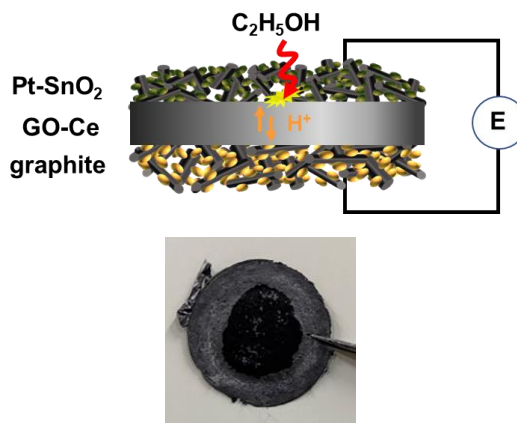


図 2 貴金属担持酸化物を検知極とする酸化グラフェンセンサ

(2) 全自動かつリモートコントロール可能なガスセンサ評価装置の開発

PC駆動のマスフローコントローラー、電磁弁、電気炉、DC電源、エレクトロメーターを組み合わせ、ガスセンサ特性の評価装置を構築した。専用ソフトを用いて、六種類のガスボンベからの標準ガスを標準空気と任意の濃度で混合し、ガスセンサのチェンバーに導入し、センサ信号を連続的に自動で取得できる。ネットワークを介して、システムを操作できるので一旦ガスセンサを設置すれば、全てリモートかつ全自動でガスセンサの各種ガスに対する応答を計測できる。これによって、大幅な実験効率の向上が可能となった。

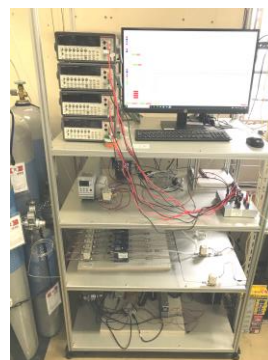


図3 構築した全自動ガスセンサ評価装置

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

今回開発した小型コンパクトで電池駆動が可能なセンサは幅広い応用が可能で、その実用化により安全・安心・快適な社会の実現に大きく貢献できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

申請者は、1993年からガスセンサの研究をスタートさせ、固体電解質または半導体をベースとするガスセンサを長年に渡り研究してきた。今回の研究はこれまでの成果を更に発展させたものであり、VOCをより高感度かつ低温で検知できる手法を基礎的に明らかにした。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

学会発表予稿

- (1) 慎改豪、古賀佳菜子、川浪弘貴、中村有水、木田徹也、Matthias Böpple、Nicolae Barsan、「高感度 VOC センシングのための垂直配向 ZnO ナノロッドアレイ」、第37回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、2020年10月26～28日、Online開催
- (2) 慎改豪、古賀佳菜子、川浪弘貴、中村有水、木田徹也、Matthias Böpple、Nicolae Barsan、「垂直配向 ZnO ナノロッドアレイを用いた VOC の高感度検出」、日本セラミックス協会九州支部2020年度秋季研究発表会、2020年11月14日、Online開催
- (3) 慎改豪、古賀佳菜子、川浪弘貴、Matthias Böpple、中村有水、Nicolae Barsan、木田徹也、「垂直配向 ZnO ナノロッドを用いた高感度 VOC 検知」、2020年度応用物理学会九州支部学術講演会、2020年11月28日、Online開催
- (4) 古賀佳菜子、慎改豪、堂山太輝、木田徹也、「紫外線照射下におけるZnOナノロッドのガス検知特性」、日本セラミックス協会九州支部2020年度秋季研究発表会、2020年11月1日
- (5) Aynul Sakinah, Ahmad Fauzi, Nur Laila Hamidah, Shota Kitamura, Kazuto Hatakeyama, Tetsuya Kida, Electrochemical gas sensor based on graphene oxide membranes attached with WO₃/rGO electrodes, The 14th Graphene Oxide Symposium, Kumamoto, Japan (online) 2020年12月1日
- (6) 慎改豪、古賀佳菜子、川浪弘貴、Matthias Böpple、中村有水、Nicolae Barsan、木田徹也、「ZnOガスセンサの粒子形状および結晶面制御によるVOCの高感度検出」、電気化学会第88回大会、2021年3月1日
- (7) 堂山太輝、古賀佳菜子、慎改豪、猪股雄介、木田徹也、「PtドーピングSnO₂ナノ結晶の精密合成とガスセンサ特性評価」、第58回化学関連支部合同九州大会（オンライン開催）、2021

年7月3日

- (8) 慎改豪, 古賀佳菜子, Böpple Matthias, 川浪弘貴, 中村有水, 猪股雄介, Armando T. Quitain, Nicolae Barsan, 木田徹也、「ZnOナノロッドのガス応答機構の解明」、第58回化学関連支部合同九州大会、2021年7月3日
- (9) 慎改豪, 古賀佳菜子, 川浪弘貴, Matthias Böpple, 中村有水, Nicolae Barsan, 木田徹也、「ZnOナノロッドのVOC検知特性と応答メカニズムの検討」、2021年電気化学秋季大会、2021年9月8日
- (10) 古賀佳菜子, 慎改豪, 猪股雄介, 木田徹也、「ZnOナノロッドのガス検知特性」、2021年電気化学秋季大会、オンライン開催(北海道)、2021年9月8日
- (11) 木田徹也、「Graphene Oxide Solid Electrolyte Gas Sensor Operable at Room Temperature」、International Conference on Smart Sensors (ICSS) 2021, Taiwan (On-line)、2021年10月15日
- (12) Takeshi Shinkai, Kanako Koga, Böpple Matthias, Koki Kawanami, Yusui Nakamura, Yusuke Inomata, Armando T. Quitain, Nicolae Barsan, Tetsuya Kida 「A Study on The VOC Detection Mechanism of ZnO Nanorods」、The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021, 2021年12月

論文発表

- (1) Aynul Sakinah Ahmad Fauzi, Nur Laila Hamidah, Shota Kitamura, Taiga Kodama, Kosuke Sonda, Ghina Kifayah Putri, Takeshi Shinkai, Muhammad Sohail Ahmad, Yusuke Inomata, Armando T. Quitain, Tetsuya Kida, Electrochemical Detection of Ethanol in Air Using Graphene Oxide Nanosheets Combined with Au-WO₃, Sensors (IF:3.576), 2022, 22(9), 3194; <https://doi.org/10.3390/s22093194>

特許出願

- (1) 発明者：木田徹也；新留琢郎、「可燃性ガス検知器及び検知方法」、出願人：国立大学法人 熊本大学、特願2020-207522 (2020/12/15)

7 補助事業に係る成果物

- (1) 補助事業により作成したもの

論文発表 (オープンアクセス)

<https://www.mdpi.com/1424-8220/22/9/3194/html>

- (2) (1) 以外で当事業において作成したもの
該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 熊本大学大学院先端科学研究部

(クマモトダイガク ダイガクイン センタンカガクケンキュウブ)

住 所： 〒860-8555 熊本市中央区黒髪2-39-1

担 当 者： 役職名 教授 木田徹也 (キダテツヤ)

担 当 部 署： 材料化学工学研究室 (ザイリョウカガクコウガク ケンキュウウシツ)

E - m a i l： tetsuya@kumamoto-u.ac.jp

U R L： <https://www.kida-lab-kumamoto.com/>

